

Piezoelectric ceramic composition

Patent number: CN1226541
Publication date: 1999-08-25
Inventor: MASAHIKO KIMURA (JP); TOMONO OGAWA (JP);
AKIRA ANTOO (JP)
Applicant: MURATA MANUFACTURING CO (JP)
Classification:
- international: C04B35/495
- european:
Application number: CN19990102465 19990223
Priority number(s): JP19980035713 19980218; JP19980035715 19980218

Also published as:

US6093339 (A1)
DE19906835 (A)

Report a data error here

Abstract not available for CN1226541

Abstract of corresponding document: **US6093339**

The present invention provides a piezoelectric ceramic composition which predominantly comprises a composition represented by the following formula: $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-nM_1M_2O_3$ where n represents a divalent metal element such as Mg, Ca, Sr or Ba; M_2 represents a tetravalent metal element such as Ti, Zr, Sn or Hf; and x , y , z , m , and n satisfy the following conditions: $0.9 \leq x$; $y \leq 0.3$; $x+y \leq 0.75$; $0 \leq z \leq 0.3$; $0.98 \leq m \leq 1.0$; and $0 < n < 0.1$.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

对比文件1

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl.⁶

C04B 35/495

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99102465.6

[43]公开日 1999年8月25日

[11]公开号 CN 1226541A

[22]申请日 99.2.23 [21]申请号 99102465.6

[30]优先权

[32]98.2.18 [33]JP [31]35713/98

[32]98.2.18 [33]JP [31]35715/98

[71]申请人 株式会社村田制作所

地址 日本京都府

[72]发明人 木村雅彦 小川智之 安藤阳

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 压电陶瓷组合物

[57]摘要

本发明提供了一种压电陶瓷组合物,该组合物主要包含下式表示的组合物:



O₃ 其中 M1 代表二价金属元素,如 Mg、Ca、Sr 或 Ba;

M2 代表四价金属元素,如 Ti、Zr、Sn 或 Hf; x, y, z, m 和

n 满足下列关系: $0.1 \leq x; y \leq 0.3; x+y < 0.75; 0 \leq z \leq 0.3;$

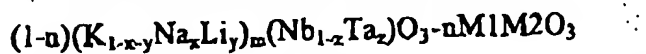
$0.98 \leq m \leq 1.0$ 和 $0 < n < 0.1$ 。

ISSN 1008-4274

5-01

权 利 要 求 书

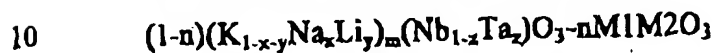
1. 一种压电陶瓷组合物，该组合物主要包含下式表示的组合物：



5 其中 M1 代表二价金属元素；M2 代表四价金属元素；x, y, z, m 和 n 满足下列关系： $0.1 \leq x$ ； $y \leq 0.3$ ； $x+y < 0.75$ ； $0 \leq z \leq 0.3$ ； $0.98 \leq m \leq 1.0$ 和 $0 < n < 0.1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的压电陶瓷组合物，其特征在于 M1 是至少一种选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素，M2 是至少一种选自 Ti、Zr、Sn 和 Hf 的元素。

3. 一种压电陶瓷组合物，该组合物主要包含下式表示的组合物：



其中 M1 代表二价金属元素；M2 代表四价金属元素；x, y, z, m 和 n 满足下列关系： $x \leq 0.9$ ； $0.02 \leq y \leq 0.3$ ； $0.75 \leq x+y$ ； $0 \leq z \leq 0.3$ ； $0.98 \leq m \leq 1.0$ 和 $0 < n \leq 0.05$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的压电陶瓷组合物，其中 M1 是至少一种选自 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Pb 的元素，M2 是至少一种选自 Ti、Zr、Sn 和 Hf 的元素。

说明书

压电陶瓷组合物

5 本发明涉及一种压电陶瓷组合物，尤其涉及一种用作压电陶瓷元件(如压电陶瓷滤波器和压电陶瓷振荡器)的材料的压电陶瓷组合物。

主要包括钛锆酸铅($\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$)或钛酸铅(PbTiO_3)的压电陶瓷组合物被广泛用于压电陶瓷元件如压电陶瓷滤波器。在这些压电陶瓷组合物的生产步骤中，通常采用氧化铅。然而，氧化铅的汽化会使制得的元件的均匀性变差。

10 相反，主要包括铌酸钾钠锂(用通式 $(\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{Li}_y)\text{NbO}_3$ 表示)的压电陶瓷组合物不会引起上述问题，因为它们不含氧化铅。某些这样的包含铌酸钾钠锂的组合物有较高的电气机械耦合系数(electromechanical coupling coefficient) K_p ，并被认为是生产压电陶瓷元件(如压电陶瓷滤波器和压电陶瓷振荡器)的有前途的材料。

然而，主要含铌酸钾钠锂压电陶瓷组合物的相对介电常数低于钛锆酸铅或钛酸铅的相对介电常数。因此，当将它们用作压电陶瓷元件如压电陶瓷滤波器和压电陶瓷振荡器的材料时，与包含该陶瓷元件的电路的阻抗匹配较差。且有时电路设计会有困难。

当压电陶瓷组合物用于高频区时，会产生下列问题。例如，由于主要含钛锆酸铅的压电陶瓷组合物通常有相对较高的相对介电常数(约 1000-2000)，因此在高频区(如超过 100MHz)中阻抗会降低，使其难以用于这样的高频区中。

相反，主要含钛酸铅(PbTiO_3)的压电陶瓷组合物的相对介电常数约为 200，低于上述主要含钛锆酸铅的压电陶瓷组合物的相对介电常数。因此，已经知道，含钛酸铅(PbTiO_3)的组合物适用于较高的高频区。然而，当用于更高的高频区时，需要有更低的相对介电常数。

25 另外，主要含钛锆酸铅或钛酸铅的压电陶瓷组合物在厚度方向上的谐振频率低达约 2000-2500Hz·m。因此，当将这种压电陶瓷组合物压制成薄片来制备振动器时，振动器必须在有限的频率波段内使用。

相反，一些主要含铌酸钾钠锂(用通式 $(\text{K}_{1-x-y}\text{Na}_x\text{Li}_y)\text{NbO}_3$ 表示)的压电陶瓷组合物在厚度方向上的谐振频率低达约 3000-3500Hz·m，且相对介电常数约为 100，低于钛酸铅的相对介电常数。因此，从高频区的应用来看，使用这些组合物比使用钛锆酸铅或钛酸铅在性能上更有利。

然而，主要含铌酸钾钠锂的压电陶瓷组合物在厚度方向上的谐振频率温度系

数(该系数称为 fr-TC, 是压电陶瓷滤波器和压电陶瓷振荡器材料的一个重要特性)较大, 可高达约 150-300ppm. 因此, 与钛锆酸铅、钛酸铅等相比, 该压电陶瓷组合物还未广泛实际使用。

上述 fr-TC 代表的厚度方向上谐振频率温度系数可从下式计算获得:

$$5 \quad \text{fr-TC} = (\text{fr}_{\max} - \text{fr}_{\min}) / (\text{fr}_{20} \cdot 100)$$

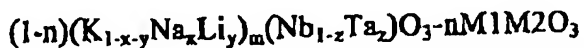
其中 fr_{\max} 代表在 -20 °C 至 +80 °C 的温度范围内厚度方向上的最大谐振频率; fr_{\min} 代表在 -20 °C 至 +80 °C 的温度范围内厚度方向上的最小谐振频率; fr_{20} 代表 20 °C 下厚度方向上的谐振频率。

本发明采用主要含铌酸钾钠锂的压电陶瓷组合物解决了上述问题。

10 因此, 本发明的一个目的是提供一种无铅的压电陶瓷组合物, 该组合物的相对介电常数被提高至大于等于 1000, 以 K_p 代表的电气机械耦合系数有实践上足够的数值, 如 25 % 或更高。

本发明的另一个目的是提供一种压电陶瓷组合物, 它的谐振频率温度系数(以 fr-TC 表示)是有利的(即小于等于 100ppm), 相对介电常数小于等于 180, 该组合物 15 物适于在高频区以及厚度方向上谐振频率温度系数大于等于 3000Hz·m 的条件下使用。

本发明第一个方面提供了一种压电陶瓷组合物, 该组合物主要包含下式表示的组合物:

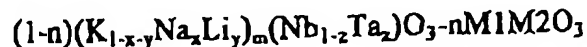


20 其中 M1 代表二价金属元素; M2 代表四价金属元素; x, y, z, m 和 n 满足下列关系: $0.1 \leq x$; $y \leq 0.3$; $x+y < 0.75$; $0 \leq z \leq 0.3$; $0.98 \leq m \leq 1.0$ 和 $0 < n < 0.1$.

M1 较好是至少一种选自 Mg、Ca、Sr 和 Ba 的元素, M2 较好是至少一种选自 Ti、Zr、Sn 和 Hf 的元素。

根据本发明的第一个方面, 可以获得一种压电陶瓷组合物, 该组合物有良好的性能, 例如相对介电常数大于等于 1000, 电气机械耦合系数(K_p)大于等于 25 25 %, 且居里点超过 200 °C。

本发明的第二个方面提供了一种压电陶瓷组合物, 该组合物主要包含下式表示的组合物:



30 其中 M1 代表二价金属元素; M2 代表四价金属元素; x, y, z, m 和 n 满足下列关系: $x \leq 0.9$; $0.02 \leq y \leq 0.3$; $0.75 \leq x+y$; $0 \leq z \leq 0.3$; $0.98 \leq m \leq 1.0$ 和 $0 < n \leq 0.05$.

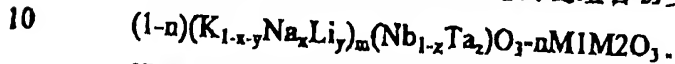
M1 较好是至少一种选自 Mg、Ca、Sr、Ba 和 Pb 的元素, M2 较好是至

少一种选自 Ti、Zr、Sn 和 Hf 的元素。

根据本发明的第二个方面，可以获得一种压电陶瓷组合物，该组合物有良好的性能，例如谐振频率温度系数(α -TC)小于等于 100ppm，居里点超过 200℃，该组合物适于在高频区以及相对介电常数小于等于 180、厚度方向上谐振频率温度系数大于等于 3000Hz·m 的条件下使用。

采用本发明第一和第二方面的压电陶瓷组合物，可有利地制得诸如压电陶瓷滤波器和压电陶瓷振荡器之类的压电陶瓷元件，从而使制得的元件满足所需的性能。

如上所述，根据本发明的压电陶瓷组合物主要包含由下式表示的组合物：



下面将参照本发明的第一个方面，说明为何将参数限定在给定范围内的原因。

x 和 y 限制在 $0.1 \leq x$ 和 $y \leq 0.3$ 。当 x 和 y 在该范围外时，烧结产物不能令人满意。x+y 限制在 $x+y < 0.75$ 。当 x+y 大于等于 0.75 时，以 K_p 代表的电气机械耦合系数会减少至低于 25%，从而会使组合物很难用作压电陶瓷滤波器、压电陶瓷振荡器等的材料。

z 限定为 $0 \leq z \leq 0.3$ 。当 z 在该范围外时，居里点会减少至 200℃或更低，从而会引起用本发明压电陶瓷组合物制成的元件的性能随温度变化而变化的问题。

m 限定为 $0.98 \leq m \leq 1.0$ 。当 m 在该范围外时，对烧成的压电陶瓷组合物的极化处理非常困难。

n 限定为 $0 < n < 0.1$ 。当 n 大于等于 0.1 时，电气机械耦合系数(K_p)减少至低于 25%，从而使组合物很难用作压电陶瓷滤波器、压电陶瓷振荡器等的材料。

下面将参照本发明的第二个方面，描述为何将参数限定在给定范围内的原因。

x 和 y 限定在 $x \leq 0.9$ 和 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 。当 x 和 y 在该范围外时，烧结产物不能令人满意。x+y 值限制在 $0.75 \leq x+y$ 。当 x+y 低于 0.75 时，相对介电常数会超过 180，从而会丧失组合物可用于高频区的优点。

z 限定为 $0 \leq z \leq 0.3$ 。当 z 在该范围外时，居里点会减少至 200℃或更低，从而会引起用本发明压电陶瓷组合物制成的元件的性能随温度变化而变化的问题。

m 限定为 $0.98 \leq m \leq 1.0$ 。当 m 在该范围外时，对烧成的压电陶瓷组合物的极

化处理非常困难。

n 限定为 $0 < n \leq 0.05$ 。当 n 超过 0.05 时，居里点降低至 200 °C 或更低，从而会引起用本发明压电陶瓷组合物制成的元件的性能随温度变化而变化的问题。

5 下面将参照实施例来详细描述本发明，但这些实施例不应被认为是限制了本发明。

实施例 1

提供 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 和 SnO_2 作为起始原料并称重，以制成表 1 所示的通式为
10 $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xLi_y)_m(Nb_{1-z}Ta_z)O_3-nM1M2O_3$ 的组合物。每个实施例均是采用球磨机使起始原料在乙醇中湿混约 4 小时，干燥获得的混合物，然后在 700-900 °C 下焙烧。然后，将干燥的混合物大致压碎，然后用球磨机与适量的有机粘合剂一起湿磨 4 小时，通过 40 目的筛子，以此来调节研磨的粉末的粒度。

然后，在 1000kg/cm^2 压力下将粒度调节后的粉末模塑成直径为 12 毫米、厚
15 度为 1.2 毫米的圆片，用常规的烧成方法使圆片在 1050-1300 °C 下烧成，从而制成陶瓷圆片。然后，用常规的方法涂覆和烧制银膏，在陶瓷圆片的两侧制成银电极。在 50-150 °C 的绝缘油中施加 2-10kV/mm 的直流电压 10-30 分钟，对圆片进行极化处理，从而获得压电陶瓷圆片样品。

测定所得样品的相对介电常数、电气机械耦合系数(K_p)和居里点。结果列在
20 表 1 中。